

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-083625

(43)Date of publication of application : 28.04.1986

(51)Int.Cl.

C01G 3/10

B01D 15/00

C22B 7/00

C22B 15/08

C22B 30/00

(21)Application number : 59-202816

(71)Applicant : SUMITOMO METAL MINING CO LTD

(22)Date of filing : 27.09.1984

(72)Inventor : KUBO NAOKI  
FUKUOKA YUZO  
NAKANO TADASHI

(54) METHOD FOR PRODUCING AQUEOUS SOLUTION OF CUPRIC SULFATE HAVING LOW ANTIMONY AND BISMUTH CONTENT FROM DECOPPERIZATION SLIME

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled aqueous solution, by extracting valuable components from the decopperization slime, in a manner similar to the treatment of decopperization slime with an aqueous solution of sulfuric acid, while introducing a small amount of SO<sub>2</sub> gas and less than specific amount of O<sub>2</sub>-containing gas into the slime, and contacting the extracted liquid with activated carbon.

CONSTITUTION: An aqueous solution of sulfuric acid is added to a decopperization slime, a gas containing 5W15vol% SO<sub>2</sub> and ≤15vol% oxygen is introduced into the mixture under stirring, and the produced extraction liquid is separated from the insoluble residue. The extraction liquid obtained by the process is made to contact with activated carbon to obtain an aqueous solution of sulfuric acid having low antimony and bismuth contents from the decopperization slime. The aqueous solution of sulfuric acid used in the above process is preferably the one containing 0.7W1 equivalent of sulfuric acid based on the copper in the decopperization slime.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-83625

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和61年(1986)4月28日

C 01 G 3/10  
B 01 D 15/00  
C 22 B 7/00  
15/08  
30/00

7202-4G  
N-6923-4D  
H-7325-4K  
7128-4K  
7537-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑥ 発明の名称 脱銅スライムからアンチモン、ビスマスの少ない硫酸銅水溶液を製造する方法

⑦ 特 願 昭59-202816

⑧ 出 願 昭59(1984)9月27日

⑨ 発 明 者 久 保 直 樹 新居浜市北新町3-16  
⑩ 発 明 者 福 岡 勇 三 新居浜市星越町14-12  
⑪ 発 明 者 中 野 正 新居浜市前田町16-1  
⑫ 出 願 人 住友金属鉱山株式会社 東京都港区新橋5丁目11番3号  
⑬ 代 理 人 弁理士 中村 勝成

## 明 細 書

1. 発明の名称 脱銅スライムからアンチモン、ビスマスの少ない硫酸銅水溶液を製造する方法

## 2. 特許請求の範囲

- (1) 脱銅スライムに、硫酸水溶液を添加して攪拌しながら、これに5～15容置%のSO<sub>2</sub>及び15容置%以下の酸素含有ガスを吹き込み、生成する抽出液と不溶解残渣とを分離する第一工程と第一工程で得られた抽出液を活性炭と接触させる第二工程とより成ることを特徴とする脱銅スライムからアンチモン、ビスマスの少ない硫酸銅水溶液を製造する方法。
- (2) スライム中の銅に対し0.7～1当量の硫酸を含有する硫酸水溶液を使用する特許請求の範囲(1)項に記載の脱銅スライムからアンチモン、ビスマスの少ない硫酸銅水溶液を製造する方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は脱銅スライムから、アンチモン、ビス

マスの少ない硫酸銅水溶液を製造する方法に関する。

## (従来の技術)

脱銅スライムとは当業者の呼称であつて、銅の電解精製中に粗銅に含まれている砒素、アンチモン、ビスマス等が電解液中に溶出するが、これらの不純物が陰極に銅と一緒に析出しないように電解液の一部を別の電解槽に抜き取つて所謂脱銅電解を行なうが、脱銅電解の後期になると陰極に銅と共に砒素、アンチモン、ビスマス等が粒状又は粉状に析出し、また槽底にスライムとして沈殿してくる。

上記陰極から掻き取ることのできるものや槽底に沈殿するスライムを合わせて一般に脱銅スライムと呼んでいる。

この脱銅スライムは、銅製錬工程に繰返されるのが一般的であるが、製錬系内を多量の不純物が循環することになるので好ましい方法ではない。このため従来、脱銅スライム中の不純物を製錬系外に除去するための乾式法又は湿式法が提案され

ている。

しかしながら上記乾式法においては、亜硫酸等を含む排ガス処理等コスト高となるだけでなく、作業環境上から見ても好ましい方法とは云えない。

一方湿式処理方法としては、例えば特開昭59-74245号公報、特開昭59-83936号公報のように、脱銅スライムを低濃度の硫酸溶液又は酸素ガス共存下硫酸酸性溶液と接触して銅および砒素を浸出したのち冷却、又は浸出液に硫化砒素と過酸化水素水溶液を添加して夫々銅と砒素分を分離する方法等があるが、何れも分離された水溶液中には相当量の不純物(Sb、Bi等)を含む等問題点の多いものであった。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は、脱銅スライムからアンチモン、ビスマスを殆んど含まない硫酸銅、砒素含有水溶液を得ることのできる簡単な方法をうることを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

次に有価物を抽出する際に所定の $SO_2$ 及び $O_2$ 濃度とするのは、これが本発明の主たる特徴であるが、若し酸化雰囲気で抽出処理を行なった場合には、参考として示した図で解るように、特に砒素の共存下では砒素の濃度が高くなるに従つてアンチモンの抽出率が直線的に上昇し、且つかかる処理によつて得られた抽出液中のアンチモンは、第二工程の活性炭と接触させても殆んど除去されないからである。

ちなみに比較的不純物の低い通常の銅の電解液中のアンチモンが活性炭に優先的に吸着除去される(特開昭57-155399号公報)のとは対照的である。

抽出時に吹き込む $SO_2$ 濃度を5容積%以上好ましくは7~15容積%とするのは、これ以下ではSb抽出率が高くなり、これ以上の濃度ではSb、Bi共抽出率が上昇し、結果的に活性炭処理しても除去が不充分となるからである。

酸素の濃度についても同様に15容積%以下好ましくは9~15容積%とするのは、この範囲外では

この目的を達成するため本願発明者等は鋭意研究の結果、脱銅スライムを硫酸水溶液により処理する際に、少量の $SO_2$ ガス及び所定量以下の $O_2$ 含有ガスを吹き込みながら有価物の抽出を行ない、得られた抽出液を活性炭と接触させると該液中のアンチモン、ビスマス等が効率よく除去されることを見出し本発明法に到達したものである。

即ち、本発明の方法は脱銅スライムに硫酸水溶液を添加し攪拌しながら、これに5~15容積%の $SO_2$ 及び15容積%以下の $O_2$ 含有のガスを吹き込み処理したのち不溶解残渣を分離する第一工程と第一工程で得られた抽出液に活性炭を添加するか又は活性炭の層を通過させることを特徴とするものである。

(作用)

本発明の方法において、使用する硫酸水溶液は脱銅スライム中の銅量に対し0.7~1当量の硫酸を含む硫酸水溶液を使用するのが良い。その理由は、硫酸の量が多くなるとSb抽出率が高くなる傾向を示すからである。

Sb、Biの抽出率が高くなるからである。使用ガスは通常空気を使用するが有害物を含まないガスであれば良い。

次に第二工程で使用する活性炭については、特に制約するものではないが粗粒のものは大量に、あるいは滞留時間を長く、又微粒のものは少量で良いが通常65メッシュ程度のものを抽出液1ℓ当たり10g以上使用するのが望ましい。活性炭の量を増すと直線的に不純物濃度は減少するが、それによつてCu、Agの損失はゆるやかにカーブをえがく程度である。

本発明法によれば、Sb濃度を $0.0ng/l$ 以下、脱銅スライム処理液の濃度比 $Sb/Ag \times 10^{-3} = 3 \sim 4$ 以下とすることができる。

従つて、この処理液からはBiを含まずSbは5~10ppm程度の亜硫酸、高純度の銅を回収することが可能である。

実用的には、この砒素を含む硫酸銅水溶液は、そのまま銅製錬排ガス処理で副生する硫化砒素からの砒素抽出用として好適のものである。

尚、本発明法で発生する不溶解残渣は、銅製純系又は分銅工程で再処理されるので、Sb、Bi等の除去を更に強化したい場合にはCu、Asの収率を少し犠牲にすることによって容易にその目的を達することができる。

(実施例)

以下実施例について説明する。

実施例

第1表に示す脱銅スライム120gに、第2表に示す砒素等を含有する硫酸銅水溶液1.5ℓ(Cuに対して1当量)を添加して室温で攪拌しながら、これにSO<sub>2</sub>及びO<sub>2</sub>含有空気を1240ml/分の流速で吹込み5時間処理したのち、スツチュを用いて吸引濾過洗浄し、得られた抽出液1.5ℓの主要成分を定量した。

その結果を第3表に示す。

第 1 表 (重量%)

Cu	As	Sb	Bi	Ni	Pb	Fe
40.20	11.60	2.25	0.84	0.91	2.34	<0.01

もにやゝ高めの抽出率を示している。

これに対し本発明法による実験No2及び3はCu、Asの抽出はやゝ低めであるがSbの抽出率が最も低い。

次に第3表の抽出液各1.4ℓを取り、これにー65メッシュの活性炭、商品名フィルトラソープ400(カルゴン社製)15gを夫々添加し、室温で軽い攪拌を行なつて5時間経過後に濾過洗浄して合計液量が各1.4ℓになるように調整したのち、夫々主要成分を定量した。

その結果を第4表に示す。

第 4 表

No	処理液 (g/ℓ)				回収率 (%)			
	Cu	As	Sb	Bi	Cu	As	Sb	Bi
※1	35.8	20.6	0.62	<0.01	98.47	87.37	33.59	0
2	35.7	19.8	0.08	"	98.19	83.97	4.32	0
3	35.6	15.8	0.05	"	97.92	67.01	2.70	0
4	35.7	16.0	0.072	0.30	98.11	67.85	3.89	44.68

第4表より明らかなように、比較例として示し

第 2 表 (g/ℓ)

Cu	As	Sb	Bi	Zn	Free H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
4.20	14.30	0.05	<0.01	9.60	49.60

第 3 表

実験 No	ガス組成 (容量%)	抽出液 (g/ℓ)				抽出率 (%)			
		Cu	As	Sb	Bi	Cu	As	Sb	Bi
※1	air	36.0	23.0	1.13	0.050	98.9	93.5	60.0	8.3
2	SO <sub>2</sub> 7 O <sub>2</sub> 10 N <sub>2</sub> 残部	35.9	22.8	0.76	0.17	98.6	91.6	39.4	25.3
3	SO <sub>2</sub> 15 O <sub>2</sub> 9 N <sub>2</sub> 残部	35.8	22.8	0.65	0.19	98.3	91.6	33.3	28.3
4	SO <sub>2</sub> 20 O <sub>2</sub> 8.6 N <sub>2</sub> 残部	35.9	23.0	0.80	0.32	98.6	93.6	41.7	47.6

表註、※は比較例(従来法)を示したものである。

第3表を見て判るように、実験No1はCu、Asの抽出率は高いがSbの抽出率も次いで高い。

本発明の好適範囲を外れた実験No4はSb、Biと

た実験No1以外はSb濃度が大幅に低下し、Asと同族で分離が困難なSbを、Sb/As×10<sup>-3</sup>値で4.0以下とした水溶液を得ることができた。

これは該処理液を公知の方法で処理し、Sb、Bi各数ppm以下の高純度亜砒酸及び銅を回収できることを示している。

本発明法の範囲を外れた実験No4は、Biの濃度が大幅に上昇し好ましくない結果に終わった。

(発明の効果)

脱銅スライムを硫酸水溶液で処理して有価物を抽出し、その抽出液からSb、Biを除去する一般的な方法と比較して、工程が簡単で難かしいコントロールも不要且つ低コストでありながら画期的な高率で分離が困難な不純物を除去可能という利点が得られる。

尚、本発明法の応用として、脱銅スライムを空気酸化しながら硫酸水溶液で処理し、得られた抽出液にSbのみが還元される程度にSO<sub>2</sub>ガスを吹き込み、次いで活性炭で処理しても同様な結果が得られるが、工程が増え、処理時間も長くなるの

で好ましくない。

4 図面の簡単な説明

図面は初期As濃度とSb抽出率との関係を示す図である。

出願人 住友金属鉱山株式会社

代理人 弁理士 中村 勝成

